



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 11 447 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
G 01 N 31/02
G 01 N 31/16
C 25 D 21/12

②① Aktenzeichen: 199 11 447.1
②② Anmeldetag: 8. 3. 1999
④③ Offenlegungstag: 7. 12. 2000

DE 199 11 447 A 1

⑦① Anmelder:
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

⑦④ Vertreter:
Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489
Berlin

⑦② Erfinder:
Schumacher, Rolf, Dr., 10709 Berlin, DE; Wünsche,
Mathias, Dr., 16341 Zepernick, DE

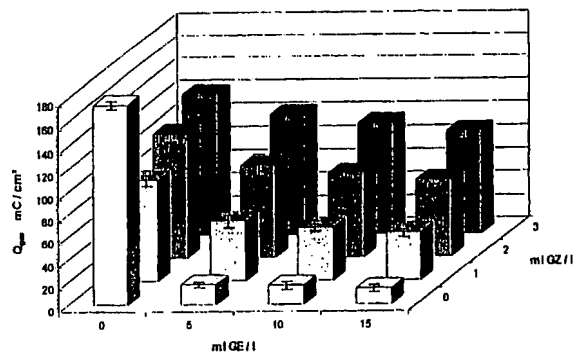
⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE 27 57 458 C2
DE 37 18 584 A1
FR 25 66 535 A1
EP 01 54 705 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zum analytischen Ermitteln der Konzentration von Zusatzstoffen in galvanischen Metallabscheidebädern

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Verfahren zum separaten analytischen Ermitteln der Konzentrationen von glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffen in galvanischen Metallabscheidebädern, bei dem in einer elektrochemischen Anordnung mit Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode in einer Meßzelle das Potential der Arbeitselektrode gegen die Referenzelektrode zwischen Grenzpotalentialwerten zyklisch variiert wird. Zur Bestimmung der Konzentrationen wird entweder zuerst die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe in einem Titrationsverfahren bestimmt und anschließend die Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe aus einer zuvor ermittelten Kalibrationsmatrix abgeleitet, oder zuerst wird die Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe in einem Titrationsverfahren bestimmt und anschließend die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe aus der Kalibrationsmatrix abgeleitet.



DE 199 11 447 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum separaten analytischen Ermitteln der Konzentrationen von glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffen in galvanischen Metallabscheidebädern, insbesondere in Kupferabscheidebädern.

Galvanische Metallabscheidebäder werden üblicherweise zum Veredeln von metallischen und elektrisch nichtleitenden Materialien eingesetzt. Beispielsweise dienen Kupferabscheidebäder dazu, Leiterbahnen auf Leiterplatten und elektrische Verbindungselemente zwischen mehreren Lagen der Leiterplatten durch Verkupfern von Bohrlochwänden in den Leiterplatten zu bilden. Außerdem werden galvanische Metallabscheidebäder auch zur Herstellung dekorativer Oberflächenschichten eingesetzt, beispielsweise als Grundschicht von auf Stahlteilen hergestellten Chrom-Endschichten.

Galvanische Kupferbäder enthalten überwiegend anorganische Bestandteile: neben einer Kupferionenquelle, beispielsweise Kupfersulfat oder einem anderen Kupfersalz, enthalten sie Stoffe zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Bades, beispielsweise Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder Fluoroborsäure. Darüber hinaus enthalten Schwefelsäure und Kupfersulfat enthaltende Bäder Chloride in geringer Konzentration.

Zusätzlich zu den genannten Bestandteilen sind im Bad im allgemeinen weitere Zusatzstoffe enthalten, um spezielle Eigenschaften der aus den Bädern abgeschiedenen Metallschichten einstellen zu können. Beispielsweise wird fast immer gewünscht, daß die abgeschiedenen Metallschichten hochglänzend sind und daß im zu beschichtenden Grundmaterial enthaltene Unebenheiten eingeebnet werden, um einen sehr glatten Kupferüberzug abscheiden zu können. Außerdem müssen die Kupferschichten in den meisten Fällen eine ausreichend hohe Duktilität und Zugfestigkeit aufweisen. Hierzu enthalten diese Bäder glanzbildende und einebnende Zusatzstoffe. Es handelt sich hierbei im allgemeinen um organische Verbindungen, die die Abscheidungsmechanismen beeinflussen. Als glanzbildende Verbindungen werden üblicherweise organische Schwefelverbindungen eingesetzt, beispielsweise Sulfide und Disulfide. Als einebnende Zusatzstoffe werden beispielsweise Glykolether verwendet. Einsetzbar sind jedoch auch polymere Stoffe. Während die glanzbildenden Zusatzstoffe einen die Abscheidung fördernden Einfluß ausüben, inhibieren die einebnenden Stoffe die Abscheidung ganz erheblich, so daß eine relativ hohe Überspannung bei der Abscheidung angelegt werden muß. Daher begünstigen letztere Stoffe offenbar die Bildung kleinster Kristallite in der Schicht, so daß feinkörnige Schichten entstehen.

Es hat sich herausgestellt, daß die Konzentrationen dieser Zusatzstoffe in den galvanischen Kupferbädern nur mit sehr aufwendigen Methoden verfolgt werden können. Beispielsweise ist in "Moderne Analytik von sauren Kupferbädern" von B. Bressel, W. Dahms, M. Wolter und M. Gündel in Galvanotechnik, Band 75 (1984), Seiten 1488 bis 1493 angegeben, daß als analytische Methode die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie eingesetzt werden kann, um die Konzentration der glanzbildenden Komponenten zu bestimmen. Dabei hat sich auch herausgestellt, daß sich die Konzentration dieser Zusatzstoffe in kurzen Zeiträumen relativ stark verändern kann.

Darüber hinaus wird als weitere Methode die zyklische Voltammetrie vorgeschlagen. Hierbei handelt es sich um eine elektrochemische Meßmethode. Es ist beschrieben, daß zur Durchführung der zyklischen Voltammetrie eine Dreielektroden-Anordnung mit potentiostatischer Meßanordnung, bestehend aus rotierender Arbeitselektrode, einer Ge-

nelektrode aus Platin und einer Referenzelektrode (Silber/Silberchlorid-Elektrode), eingesetzt werden kann. Ein zyklisches Voltammogramm wird dadurch erhalten, daß die Elektroden mit der zu untersuchenden Badprobe in Kontakt gebracht, das Potential der Arbeitselektrode kontinuierlich und zyklisch zwischen bestimmten Grenzpotentialwerten variiert und der resultierende Stromfluß gemessen wird. Dabei wird Kupfer unterhalb von 0,1 V (Volt), bezogen auf das Potential der Silber/Silberchlorid-Elektrode (vs. Ag/AgCl), auf der Arbeitselektrode abgeschieden und nachfolgend im Potentialbereich von +100 mV bis +400 mV vs. Ag/AgCl wieder entfernt. Dabei entsteht ein anodischer Auflösung-Peak, dessen Fläche proportional zur zuvor abgeschiedenen Kupfermenge ist. Diese Fläche wird zur Analyse des Gehaltes der Zusatzstoffe eingesetzt. Um den Gehalt der glanzbildenden Zusatzstoffe mit Hilfe dieser Fläche zu ermitteln, wird nach den Angaben in dieser Druckschrift die sogenannte Additionsmethode angewendet, wonach nach einer ersten Analyse des Bades mit dieser Methode sukzessive kleine Inkrementmengen einer Eichlösung zugegeben werden, die lediglich die glanzbildende Komponente enthält, und jedesmal die Peakfläche bestimmt wird. Nach graphischer Auswertung werden Eichgeraden erhalten, aus denen der zu bestimmende Gehalt dieser Zusatzstoffe durch Extrapolation auf die Abszisse erhalten werden kann.

Wie zuvor dargestellt, ändern sich die Konzentrationen der glanzbildenden und der einebnenden Zusatzstoffe im Abscheidebad häufig innerhalb kurzer Zeitintervalle relativ stark, so daß das Bad in kurzen Zeitabständen analysiert werden muß.

Typischerweise werden galvanische Kupferbäder bis heute aber lediglich dadurch überwacht, daß ein- oder mehrmals täglich manuell Badproben aus dem Bad entnommen und auf den Gehalt der vorgenannten Bestandteile untersucht werden. Dieses Kontrollverfahren hat sich jedoch wegen der Gefahr, daß sich die Konzentrationen der Zusatzstoffe sprunghaft ändern können, als unzureichend für die Prozeßsicherung erwiesen.

Daher wird in EP 0 154 705 A2 ein Verfahren zum vollautomatischen Steuern der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern vorgeschlagen. Auch bei diesem Verfahren wird die zyklische Voltammetrie-Methode unter Verwendung einer potentiostatischen Dreielektroden-Anordnung mit einer als rotierende Scheibenelektrode ausgebildeten Arbeitselektrode eingesetzt. Zur Auswertung wird in diesem Fall die Höhe des Auflösungspeaks gemessen. Durch periodisch wiederkehrende Ermittlung der Peakhöhe mit immer wieder in die Meßzelle geförderter Badlösung wird eine kontinuierliche Überwachung des Bades erreicht. Es wird angegeben, daß die Peakhöhe ständig mit einem Sollwert verglichen wird und beim Unterschreiten dieses Wertes glanzbildende Zusatzstoffe in das Bad dosiert werden. Ein Hinweis auf eine kontinuierliche Überwachung der einebnenden Zusatzstoffe wird nicht gegeben.

Dieses Verfahren ist jedoch anfällig, da die hierfür erforderliche Analysenvorrichtung komplex aufgebaut ist. Derartige Analysenautomaten müssen auch unter den rauen Produktionsbedingungen problemlos über längere Zeit hinweg korrekte Ergebnisse liefern. Außerdem wird lediglich ein Verfahren zur vollautomatischen Analyse der glanzbildenden, nicht aber der einebnenden Bestandteile des Bades beschrieben.

Problematisch ist auch, daß zur Umgehung von Beiträgen bei der Durchführung der zyklischen Voltammetrie-Methode, die aus dem Stofftransport in der Meßlösung in Elektrodennähe resultieren, mit rotierenden Scheibenelektroden aus Platin gearbeitet werden muß. Das Verfahren ist durch

einen hohen Kalibrieraufwand gekennzeichnet, der bei jeder Analyse erneut durchgeführt werden muß.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere ein Verfahren zum separaten analytischen Ermitteln der Konzentrationen von glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffen in galvanischen Metallabscheidebädern zu finden. Das Verfahren soll vor allem einfach durchführbar sein und mit geringem Kalibrieraufwand für die Messung der Einzelkomponenten des Bades auskommen können.

Gelöst wird dieses Problem durch die Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Zur Bestimmung der Konzentrationen von glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffen in galvanischen Metallabscheidebädern wird eine elektrochemische Dreielektrodenanordnung mit Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode in einer Meßzelle mit potentiostatischer Anordnung eingesetzt, bei der das Potential der Arbeitselektrode gegen die Referenzelektrode zwischen Grenzpotalentialwerten zyklisch variiert und dabei Metall auf der Arbeitselektrode abgeschieden und nachfolgend wieder aufgelöst wird. Da die Menge des abgeschiedenen und damit auch des nachfolgend wieder aufgelösten Metalls empfindlich von den zu ermittelnden Konzentrationen der Zusatzstoffe abhängt, kann diese Methode erfolgreich zu deren Analyse eingesetzt werden.

Um ein einfaches, sicheres und insbesondere ohne großen Kalibrieraufwand funktionierendes Verfahren zu realisieren, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zunächst in einem separaten Kalibrierverfahren die Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen bzw. des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls in Abhängigkeit von verschiedenen Badzusammensetzungen, die unterschiedliche Gehalte der glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffe enthalten, ermittelt. Dabei werden Wertetripel (Metallmenge, Konzentration der glanzbildenden und Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe) erhalten, die zusammen eine Kalibriermatrix bilden. Die Kalibriermatrix kann beispielsweise in einer dreidimensionalen Graphik dargestellt werden, in der die Menge des abgeschiedenen bzw. des wieder aufgelösten Metalls auf der Ordinate und die Konzentrationen der glanzbildenden und der einebnenden Zusatzstoffe auf den beiden Abszissen aufgetragen sind.

Zur aktuellen Ermittlung der Konzentrationen der glanzbildenden und der einebnenden Zusatzstoffe in einem Abscheidebad kann erst die eine der beiden Konzentrationen mit dem Meßverfahren und danach die andere durch Messung der abgeschiedenen oder aufgelösten Metallmenge mit dem Abscheidebad und nachfolgendes Ablesen in der Graphik ermittelt werden. Selbstverständlich können auch andere Darstellungsarten für die Abhängigkeiten der Metallabscheide- oder -auflösungsmenge von den Konzentrationen gewählt werden, beispielsweise Tabellen in schriftlicher Form oder auf Datenträgern gespeichert, sowie in Form von durch Näherungsverfahren ermittelte mathematische Funktionen, aus denen die jeweiligen Konzentrationen durch einfache Rechenoperationen bestimmt werden können.

Es gibt grundsätzlich zwei meßtechnische Wege zur Durchführung der Erfindung:

1. Das Metallabscheidebad wird in die Meßzelle überführt. Dann wird die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe in einem Titrationsverfahren bestimmt, indem in jedem Titrationsschritt die Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls ermittelt

wird. Anschließend wird die Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe aus der zuvor ermittelten Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe und den Werten, die mit Hilfe des zuvor durchgeführten separaten Kalibrierverfahrens ermittelt wurden, abgeleitet.

Die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe in dem Metallabscheidebad kann in einem Meßverfahren dadurch ermittelt werden, daß ein Metallabscheidebad ohne Zusatzstoffe in zwei Titrationsgängen

- einmal mit dem zu analysierenden Metallabscheidebad, z. B. dem Produktionsbad, und
- einmal mit einer die einebnenden Zusatzstoffe in bekannter Konzentration enthaltenden Standardlösung

titriert wird und schließlich die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe nach der Gleichung

$$x_{EZ} = c_{EZ} \frac{a_U}{a_S}$$

errechnet wird, wobei

x_{EZ} = Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe in dem zu analysierenden Metallabscheidebad,

c_{EZ} = bekannte Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe in der Standardlösung,

a_U = Steigung der Analyse-Titrationskurve (Menge des abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls als Funktion des bei der Titration zugegebenen Volumens des zu analysierenden Metallabscheidebades) und

a_S = Steigung der Standard-Titrationskurve (Menge des abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls als Funktion des bei der Titration zugegebenen Volumens der Standardlösung).

Unter einer Standardlösung wird in diesem Falle eine Lösung verstanden, die die einebnenden Zusatzstoffe in bekannter Konzentration enthält, nicht jedoch die glanzbildenden Zusatzstoffe, beispielsweise also eine Lösung, die außer den anorganischen Bestandteilen des Metallabscheidebades, beispielsweise im Falle eines Standard-Kupferbades Kupfersulfat, Schwefelsäure und Chlorid in Wasser, als weitere Bestandteile nur noch die einebnenden Zusatzstoffe enthält.

2. Auch bei der zweiten Erfindungsalternative wird das Metallabscheidebad in die Meßzelle überführt. Dann wird die Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe in einem Titrationsverfahren bestimmt, wobei in jedem Titrationsschritt die Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls ermittelt wird. Anschließend wird die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe aus der zuvor ermittelten Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe und den Werten, die mit Hilfe des zuvor durchgeführten separaten Kalibrierverfahrens ermittelt wurden, abgeleitet.

Die Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe kann dadurch ermittelt werden, daß das zu analysierende Metallabscheidebad mit einer die glanzbildenden Zusatzstoffe in bekannter Konzentration enthaltenden Standardlösung titriert wird und die Konzentration aus dem Abszissenabschnitt der erhaltenen Titrationskurve (Menge des abgeschiedenen oder nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls als Funktion des bei der Titration zugegebenen Volumens des Standardbades) abgeleitet wird. Unter einer Standardlösung wird in diesem Falle eine Lösung verstan-

den, die die glanzbildenden Zusatzstoffe enthält, nicht jedoch die einebnenden Zusatzstoffe, beispielsweise also eine Lösung, die außer den anorganischen Bestandteilen des Metallabscheidebades als weitere Bestandteile nur noch die glanzbildenden Zusatzstoffe enthält.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die Konzentration sowohl der glanzbildenden als auch der einebnenden Zusatzstoffe des Metallabscheidebades separat zu bestimmen, ohne daß mehrere Analysen durchgeführt werden müssen. Diese Technik eignet sich insbesondere zur kontinuierlichen Prozeßüberwachung. Da nur eine der beiden Komponenten analytisch in einem Meßverfahren, beispielsweise in einem sogenannten On-line-Betrieb, und die andere aus der vorher gemessenen Kalibriermatrix ermittelt wird, reduziert sich der Analysenaufwand gegenüber herkömmlichen Techniken auf ein geringes Maß. Damit sind auch weniger komplexe apparative Einrichtungen zur Durchführung derartiger Analysen erforderlich, so daß das Gesamtsystem weniger stör anfällig wird. Lediglich einmalig vor der Durchführung der ersten Analyse eines Metallabscheidebades ist es notwendig, die Kalibriermatrix zu erstellen.

Die Kalibriermatrix kann in folgender Weise erstellt werden:

- a. Herstellen von Metallabscheidebädern mit bekannten Konzentrationen der glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffe,
- b. Ermitteln der Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls mit jedem der hergestellten Metallabscheidebäder,
- c. Zuordnen der gemessenen Mengenwerte für das auf der Arbeitselektrode abgeschiedene oder nach der Abscheidung wieder aufgelöste Metall zu vorgegebenen Konzentrationswertepaaren der glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffe.

Zur Durchführung des Verfahrens wird eine in der Elektrochemie übliche Dreielektrodenanordnung verwendet, die eine Arbeitselektrode, eine Gegenelektrode und eine Referenzelektrode aufweist: Während des Analysenbetriebes wird die Spannung zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode fest eingestellt und der daraufhin zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode fließende Strom gemessen. Für die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode werden typischerweise aus Edelmetall, vorzugsweise aus Platin, bestehende Elektroden eingesetzt. Zur Vermeidung von nachteiligen Effekten, die von einem nicht kontrollierbaren Stofftransport an der Elektrodenoberfläche herrühren, wird die Arbeitselektrode üblicherweise als rotierende Scheibenelektrode mit einer Rotationsgeschwindigkeit von einigen 1000 U/min ausgebildet. Als Referenzelektrode kann beispielsweise eine Silber/Silberchlorid-Elektrode eingesetzt werden. Einsetzbar sind u. a. auch Kalomel-elektroden als Referenzelektroden.

Zur Ermittlung der Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen oder nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls wird kontinuierlich die Spannung zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode beispielsweise zwischen $-0,25\text{ V}$ und $+1,0\text{ V}$ vs. Ag/AgCl linear mit der Zeit variiert. Im Potentialbereich unterhalb von 0 V vs. Ag/AgCl wird Metall auf der Arbeitselektrode abgeschieden. Dies äußert sich in einem negativen Abscheidestrom. Bei anschließender Veränderung des Potentials der Arbeitselektrode zu positiveren Werten hin wird dieses Metall im Potentialbereich von 0 bis $+0,3\text{ V}$ vs. Ag/AgCl wieder aufgelöst. Dies führt zu einem positiven Strom (Stripping-Peak).

Der negative Abscheidestrom sollte mit dem positiven Stripping-Strom weitgehend gleich sein.

Eine Möglichkeit zur Ermittlung der Metallabscheidemenge bzw. der aufgelösten Metallmenge (bzw. der Ladung) besteht darin, den Strom beim Abscheiden und/oder beim nachfolgenden Auflösen zu registrieren und diesen über die Zeit zu integrieren, da hiermit die geflossene Ladungsmenge ermittelt wird.

Bei den vorgenannten Titrationsmethoden zur Erstellung der Kalibrationsmatrix und für die Analysen der glanzbildenden und der einebnenden Zusatzstoffe kann daher die Menge des abgeschiedenen oder nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls durch die Ladungsmenge ausgedrückt werden, die beim Durchlaufen der jeweiligen Potentialbereiche ermittelt wird. Daher kann anstelle der abgeschiedenen oder aufgelösten Metallmenge in den entsprechenden Darstellungen (graphische Darstellung, Darstellung in Tabellenform (schriftlich oder auf Datenspeichern gespeichert) auch die Ladungsmenge als Meßwert verwendet werden. Selbstverständlich kann nach Umrechnung auch die Metallmenge eingesetzt werden.

Diese Methode kann insbesondere auch zur Ermittlung der Kalibriermatrix herangezogen werden. Hierzu werden die Mengen der abgeschiedenen und/oder wieder aufgelösten Metallmengen (bzw. die Ladungsmengen) den entsprechenden Konzentrationswertepaaren der vorher in einem Metallabscheidebad eingestellten glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffe zugeordnet und registriert.

Die Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe kann mit einem Titrationsverfahren separat bestimmt werden. Hierzu wird dem zu analysierenden Metallabscheidebad vorzugsweise zuerst eine festgelegte Menge von einebnenden Zusatzstoffen zugegeben. Danach wird mit einem die glanzbildenden Zusatzstoffe in bekannter Konzentration enthaltenden Standardbad titriert. Es wird eine mit dem Titrationsvolumen linear ansteigende abgeschiedene bzw. wieder aufgelöste Metallmenge ermittelt. Die Extrapolation dieser Geraden auf die Abszisse ergibt den Gehalt an glanzbildenden Zusatzstoffen in der Lösung.

Die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe kann mit einem anderen Titrationsverfahren bestimmt werden: Hierzu werden zwei Titrationsverfahren mit einem Metallabscheidebad ohne Zusatzstoffe (Grundbad; z. B. ein Grund-Kupferbad, bestehend aus Kupfersulfat, Schwefelsäure und Chlorid in Wasser) durchgeführt:

- einmal mit dem zu analysierenden Metallabscheidebad,
- einmal mit einer die einebnenden Zusatzstoffe in bekannter Konzentration enthaltenden Standardlösung.

Bei den Titrationsverfahren werden jeweils die abgeschiedenen oder wieder aufgelösten Metallmengen bestimmt. Die Metallmenge nimmt mit zunehmendem Titrationsvolumen im wesentlichen linear ab. Die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe wird aus diesen Titrationsgeraden nach der obenstehenden Gleichung errechnet.

Anstelle einer rotierenden Scheibenelektrode als Arbeitselektrode kann auch eine Mikroelektrode eingesetzt werden. Mit Mikroelektroden können die den üblichen Scheibenelektroden eigenen Nachteile, die sich aus unzureichendem Stofftransport an der Elektrodenoberfläche ergeben, vermieden werden. Da die Mikroelektroden nicht als rotierende Elektroden ausgebildet sein müssen, kann die Meßanordnung einfacher aufgebaut und damit auch weniger wartungs- und reparaturanfällig sein.

Als Mikroelektrode kann beispielsweise der Querschnitt eines in ein isolierendes Material eingebetteten Edelmetall-

drahtes mit einem Durchmesser von höchstens 50 µm, beispielsweise 10 bis 50 µm, eingesetzt werden. Als Edelmetalldraht kann vorzugsweise ein Platindraht verwendet werden. Zur Herstellung kann dieser beispielsweise in ein Kunstharz eingebettet oder in Glas eingeschmolzen und anschließend der Querschnitt des Drahtes z. B. durch Aufsägen und Anschleifen freigelegt werden.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann die Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen oder wieder aufgelösten Metalls durch direkte Massenänderung mit einer Schwingquarz-Technik bestimmt werden. Hierzu wird ein mit einer geeigneten Schwingungserregerschaltung gekoppelter Schwingquarz mit einer Elektrodenfläche als Arbeitselektrode verwendet. Zur Detektion der Massenänderung während des Abscheidens oder Auflöses von Metall wird die Frequenzänderung beim Abscheiden bzw. Auflösen gemessen und die Menge des abgeschiedenen bzw. aufgelösten Metalls aus der Frequenzänderung mittels einer Eichgerade bestimmt oder aus der von Sauerbrey entwickelten Gleichung und der Faraday-Gleichung bestimmt. In diesem Fall kann die Metallmenge bei den Titrationen bzw. in der Kalibriermatrix durch eine Frequenzverschiebung ausgedrückt werden. Zu den experimentellen Erfordernissen zur direkten Änderung der Massenänderung bei der Metallscheidung und/oder -auflösung wird auf R. Schumacher in "The Quartz Microbalance: A Novel Approach to the In-Situ Investigation of Interfacial Phenomena at the Solid/Liquid Junction", Angewandte Chemie, Band 29 (1990) Seiten 329 bis 343, insbesondere Seiten 330, 331 verwiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise zum Ermitteln der Konzentrationen glanzbildender und einebnender Zusatzstoffe in galvanischen Kupferabscheidebädern, insbesondere in Schwefelsäure enthaltenden Kupferbädern, angewendet.

Als glanzbildende Zusatzstoffe können in diesen Bädern vor allem organische Mercapto-, Sulfid- und Disulfid-Verbindungen, wie beispielsweise 3-(Benzthiazolyl-2-thio)propylsulfonsäure, Natriumsalz, 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz, Ethylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz, Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz, Bis-(ω-sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz, Bis-(ω-sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz, Bis-(ω-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz, Bis-(ω-sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz, Methyl-(ω-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz, Methyl-(ω-sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz, O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(ω-sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz, Thioglykolsäure, Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-(ω-sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz, Thiophosphorsäure-tris-(ω-sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz, sowie cyclische Schwefelverbindungen, wie Thiazole, enthalten sein.

Als einebnende Zusatzstoffe werden u. a. Glykolether und polymere Stoffe verwendet, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Nonylphenol-polyglykolether, Octandiol-bis-(polyalkylenglykolether), Octanolpolyalkylenglykolether, Ölsäurepolyglykolester, Polyethylen-propylenglykol, Polyethylenglykol, Polyethylenglykoldimethylether, Polyoxypolypropylenglykol, Polypropylenglykol, Polyvinylalkohol, Stearinsäure-polyglykolester, Stearylalkohol-polyglykolether, β-Naphtholpolyglykolether.

Das Verfahren ist für den Einsatz zur kontinuierlichen automatisierten Prozeßüberwachung geeignet. Vor allem das analytische Verfahren gemäß Anspruch 3 ist einfach und erfordert wenige Analysenschritte, um eine on-line-Überwachung durchzuführen.

Hierzu sind moderne Analysenautomaten einsetzbar, mit denen die für die Titration der Badproben benötigten Meßzellen automatisch befüllt, nach Abschluß der Titration wie-

der entleert, danach gereinigt und anschließend wieder befüllt werden können. Außerdem können vorgegebene Verfahrensschritte automatisiert gesteuert werden, beispielsweise die Titration der Badproben mit einer Titrierflüssigkeit und die zwischen einzelnen Titriervorgängen durchzuführenden elektrochemischen Analysen mit einer Strommessung oder einer Messung der Massenänderung mit einem Schwingquarz. Die Badflüssigkeit kann in einem Bypass zum eigentlichen Behandlungsbehälter, in dem diese Flüssigkeit enthalten ist, umgepumpt und teilweise über weitere Flüssigkeitsleitungen in den Analysenautomaten geleitet werden. Die erhaltenen Analysendaten werden in einem Computer verarbeitet, wobei die zuvor ermittelte Kalibriermatrix in diesem Computer ebenfalls abgespeichert ist, um eine schnelle Errechnung der abgeleiteten Daten (Gehalt der nicht experimentell ermittelten Zusatzstoffe) zu ermöglichen. Die aktuell ermittelten Konzentrationen werden mit Sollwerten verglichen. Bei festgestellten Abweichungen werden Dosierpumpen angesteuert, mit denen Konzentrate der Zusatzstoffe in das Bad gefördert werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Zur Ermittlung der Konzentrationen der glanzbildenden und der einebnenden Zusatzstoffe in einem galvanischen Kupferbad, das folgende anorganische Bestandteile enthielt:

30 CuSO ₄ · 5H ₂ O	0,3 Mol/l
H ₂ SO ₄ , konz	2 Mol/l
Cl ⁻ (als NaCl)	50 mg/l
in Wasser	

wurde zuerst eine Kalibriermatrix für die glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffe des Bades erstellt. Als Eichlösung für die glanzbildenden Zusatzstoffe wurde Glanzzusatz CUPRACID® BL (Atotech Deutschland GmbH, Berlin, DE) und als Eichlösung für die einebnenden Zusatzstoffe Grundeinebner CUPRACID® BL eingesetzt. Der Glanzzusatz (GZ) und der Grundeinebner (GE) enthielten im wesentlichen nur die glanzbildenden (GZ) bzw. die einebnenden (GE) Zusatzstoffe.

Zur Erstellung der Kalibriermatrix wurden verschiedene Badlösungen angesetzt, die jeweils die vorgenannte Grundzusammensetzung mit den anorganischen Komponenten (Kupfersulfat, Schwefelsäure, Natriumchlorid) und zusätzlich den Glanzzusatz und den Grundeinebner mit abgestuften Konzentrationen in den Konzentrationsbereichen 0 bis 3 ml Glanzzusatz CUPRACID® BL/l Lösung für die glanzbildenden und 0 bis 15 ml Grundeinebner CUPRACID® BL/l Lösung für die einebnenden Zusatzstoffe enthielten.

Die Kalibriermatrix wurde mit einer üblichen Meßanordnung mit einer Meßzelle, darin enthaltener Dreielektrodenanordnung (rotierende Platin-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode, Platinnetz als Gegenelektrode und Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) als Referenzelektrode), einem kommerziellen Potentiostaten mit integriertem Funktionsgenerator zur Erzeugung eines linearen Potential/Zeit-Gradienten und einer Auswerteeinheit mit einem Strom/Zeit-Integrationsmodul zur Ermittlung der Ladungsmengen erstellt. Zyklische Voltammogramme wurden mit dieser Meßanordnung mit einer zeitlich konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/sec aufgenommen. Die Potential der Arbeitselektrode wurde innerhalb des Spannungsbereiches von -0,25 bis +1,0 V vs. Ag/AgCl variiert. Es wurde die Menge des von der Arbeitselektrode während des anodi-

schen Rücklaufes im Potentialbereich von 0 bis +0,3 V vs. Ag/AgCl aufgelösten Kupfers durch Integration des fließenden Stripping-Stromes aufgezeichnet. Die Menge wurde als Mittelwert mehrerer Durchläufe des Potentialbereiches errechnet, wobei der erste Durchlauf, beginnend bei einem Potential von 1,0 V vs. Ag/AgCl, nicht in die Mittelwertbildung einbezogen wurde.

Die erhaltenen Meßwerte der Stripping-Ladung Q_{ges} in $[\text{mC}/\text{cm}^2]$ für bestimmte Badzusammensetzungen, jeweils ausgedrückt in $[\text{ml GZ oder GE/l}]$ sind in Fig. 1 in einer dreidimensionalen Graphik wiedergegeben. Zu den einzelnen Meßwerten sind die jeweiligen Absolutfehler als Fehlerbalken hinzugefügt worden.

Nach Ermittlung der Kalibriermatrix wurde ein im Produktionsbetrieb befindliches Bad untersucht. Die zuerst angewendete Methode beruhte darauf, in einem ersten Schritt die Konzentration des Glanzzusatzes im Bad zu bestimmen und anschließend aus der ermittelten Konzentration mit Hilfe der Kalibrationsmatrix die Konzentration des Grundeinebners abzuleiten.

Die Konzentration des Glanzzusatzes wurde in folgender Weise bestimmt: Die Meßzelle der elektrochemischen Anordnung wurde mit einer Titrationsbürette ausgerüstet. Die Bürette wurde mit dem Glanzzusatz CUPRACID® BL gefüllt. Anschließend wurden 50 ml des Produktionsbades in die Meßzelle der elektrochemischen Anordnung eingefüllt. Es wurde ein zyklisches Voltamogramm aufgezeichnet und nach vorstehender Methode die Menge des von der Arbeitselektrode aufgelösten Kupfers bestimmt. Es wurde ein spezifischer Ladungswert von $48 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ermittelt. Dieser Meßwert wurde nach der Bestimmung der Konzentration des Glanzzusatzes im Produktionsbades zur Ermittlung des Grundeinebners aus der Kalibriermatrix benötigt.

Zur Bestimmung des Gehaltes des Glanzzusatzes im Produktionsbad wurden danach 0,75 ml Grundeinebner CUPRACID® BL in die Lösung gegeben ($\Delta 15 \text{ ml/l}$). Anschließend wurde erneut ein zyklisches Voltamogramm aufgezeichnet und nach vorstehender Methode die Menge des von der Arbeitselektrode aufgelösten Kupfers bestimmt. Nach Ermittlung dieses ersten Ladungsmeßwertes in der Titration ($15 \text{ mC}/\text{cm}^2$), der in eine Graphik (aufgelöste Kupfermenge als Funktion des Titrervolumens; Fig. 2) eingetragen wurde, wurden 25 μl der Titrierflüssigkeit aus der Bürette in die Meßzelle eingelassen ($\Delta 0,5 \text{ ml/l}$). Danach wurde erneut die aufgelöste Kupfermenge mit der zuvor beschriebenen Methode bestimmt und der erhaltene Meßwert in die Graphik eingetragen (Fig. 2). Nach mehrfacher Wiederholung dieses Vorganges konnte die in Fig. 2 dargestellte Gerade erhalten werden, aus der sich nach Extrapolation auf die Abszisse der Betrag des aktuellen Gehaltes des Glanzzusatzes ergab ($x_{\text{GZ}} = 1 \text{ ml Glanzzusatz CUPRACID® BL (GZ) in 1 l Lösung}$).

Die Konzentration des Grundeinebners konnte anschließend durch Vergleich der Konzentration des Glanzzusatzes im Produktionsbad mit der Kalibriermatrix ermittelt werden, indem der vor der Zugabe des Grundeinebners in die Meßlösung erhaltene Meßwert für das unveränderte Produktionsbad ($48 \text{ mC}/\text{cm}^2$) mit dem aus der Analyse für den Glanzzusatz erhaltenen Konzentrationswert verglichen wurde. Aus dem Ladungswert von $48 \text{ mC}/\text{cm}^2$ und einer Konzentration von 1 ml Glanzzusatz CUPRACID® BL/l Lösung wurde ein Konzentrationswert von 10 ml Grundeinebner CUPRACID® BL (GE) in 1 l Lösung abgeleitet.

Beispiel 2

in einem zweiten Beispiel wurden die Konzentrationen der glanzbildenden und der einebnenden Zusatzstoffe eines

weiteren Produktionsbades mit den in Beispiel 1 angegebenen anorganischen Bestandteilen in den entsprechenden Konzentrationen dadurch ermittelt, daß zuerst die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe mit Hilfe der beschriebenen elektrochemischen Methode ermittelt und anschließend unter Zuhilfenahme des ermittelten Wertes und der mit Beispiel 1 bereits erstellten Kalibriermatrix der Gehalt der glanzbildenden Zusatzstoffe abgeleitet wurde. Eine erneute Erstellung der Kalibriermatrix war nicht erforderlich, da diese für den zweiten Versuch unverändert eingesetzt werden konnte. Daher mußte lediglich der Gehalt der einebnenden Zusatzstoffe durch Titration bestimmt werden.

50 ml eines sogenannten Grundbades (Produktionsbad wie in Beispiel 1 ohne glanzbildende und einebnende Zusatzstoffe) wurde in die Meßzelle der elektrochemischen Einrichtung eingefüllt, die Ladungsmenge aus dem Auflöse-Peak mit der beschriebenen Methode gemessen und als Meßpunkt in eine Graphik eingetragen (aufgelöste Kupfermenge als Funktion des Titrervolumens; Fig. 3). Die Meßbedingungen waren dieselben wie in Beispiel 1.

Anschließend wurde die Grundbadprobe in einem ersten Titrationsgang mit einer Standardlösung titriert, die den Grundeinebner CUPRACID® BL in einer Konzentration von 10 ml/l enthielt. Nach jeder Zugabe wurde erneut die Ladungsmenge beim Auflöse-Peak gemessen. Es wurde die in Fig. 3 erhaltene abfallende Gerade A erhalten.

Anschließend wurde die Meßzelle geleert, gereinigt und danach erneut 50 ml einer weiteren Grundbadprobe in die Meßzelle eingefüllt. In einem zweiten Titrationsgang wurde diese Badprobe nun mit einer Probe des Produktionsbades titriert. Nach jeder Zugabe des Produktionsbades zur vorgelegten Grundbadprobe wurde die Ladungsmenge beim Auflöse-Peak gemessen. Die Werte wurden wiederum in die vorgenannte Graphik eingetragen (Fig. 3). Es wurde wieder eine abfallende Gerade B erhalten, die jedoch nicht mit der zuerst erhaltenen Geraden A zusammenfiel (in Fig. 3 auf der Abszisse aufgetragen: ml Standardlösung/l bzw. ml Produktionsbad/l).

Aus der erhaltenen Graphik wurde die Konzentration des Grundeinebners mit folgender Formel erhalten:

$$x_{\text{EZ}} = c_{\text{EZ}} \frac{a_{\text{U}}}{a_{\text{S}}}$$

wobei x_{EZ} = Konzentration des Grundeinebners in dem zu analysierenden Produktionsbad,
 $c_{\text{EZ}} = 10 \text{ ml Grundeinebner CUPRACID® BL/l Lösung}$ (bekannte Konzentration des Grundeinebners in der Standardlösung),

a_{S} = Steigung der Standard-Titrationskurve (Menge des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls, ausgedrückt als Q_{ges} in $[\text{mC}/\text{cm}^2]$, als Funktion des bei der Titration zugegebenen Volumens der Standardlösung, ausgedrückt in $[\text{ml/l}]$), und

a_{U} = Steigung der Analyse-Titrationskurve (Menge des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls, ausgedrückt als Q_{ges} in $[\text{mC}/\text{cm}^2]$, als Funktion des bei der Titration zugegebenen Volumens des zu analysierenden Produktionsbades, ausgedrückt in $[\text{ml/l}]$).

Es wurde ein Gehalt von 5 ml Grundeinebner CUPRACID BL (GE)/l Produktionsbad errechnet.

Danach wurde die Meßzelle nochmals entleert, gereinigt und 50 ml einer Produktionsbadprobe eingefüllt. Mit dieser Probe wurde erneut ein zyklisches Voltamogramm aufgenommen und die Ladungsmenge beim Stripping-Peak ermittelt. Der Wert betrug $80 \text{ mC}/\text{cm}^2$.

Der bei der Ermittlung der Konzentration des Grundeinebners bestimmte Wert (5 ml GE/l) ergab zusammen mit

dem Ladungswert (80 mC/cm^2) für die Produktionsbadprobe und unter Zuhilfenahme der zuvor aufgestellten Kalibriermatrix einen abgeleiteten Konzentrationswert von 2 ml Glanzzusatz CUPRACID® BL Lösung.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt. Allerdings wurde die Meßanordnung verändert. Anstelle einer rotierenden Scheibenelektrode wurde eine nicht rotierende Mikroelektrode eingesetzt. Die Mikroelektrode war als etwa $50 \mu\text{m}$ dicker Draht in ein Glasrohr eingeschmolzen und die Spitze des Rohres in üblicher Weise angeschliffen worden. Beim Eintauchen dieser Elektrode in eine Badprobe stand dadurch ausschließlich der im wesentlichen kreisrunde Querschnitt des Drahtes mit einem Durchmesser von etwa $50 \mu\text{m}$ im Kontakt mit der Badprobe.

Ohne daß besondere Vorkehrungen zur Reproduzierbarkeit der Strom- und Ladungsmessungen zur Unterdrückung störender Massentransportphänomene an der Arbeitselektrode getroffen wurden, konnten dieselben Ergebnisse wie in den Beispielen 1 und 2 erhalten werden.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde mit einer Badprobe wiederholt, die veränderte Gehalte der Zusatzstoffe aufwies. Allerdings wurde anstelle der rotierenden Scheibenelektrode ein Schwingquarz als Arbeitselektrode eingesetzt. Derartige Schwingquarze, die an der Vorder- und Rückseite zur Schwingungserregung mit Metall überzogen sind, wurden von der Firma KVG, Neckarbischofsheim, DE bezogen. Die Schwingungsfrequenz dieser Quarze lag bei etwa 5 MHz. Zur Schwingungserregung wurde eine übliche Erregerschaltung eingesetzt. Derartige Schaltungen werden u. a. auch zur Schichtdickenmessung beim Aufdampfen eingesetzt und sind von daher bekannt. Entsprechende Anwendungsbeispiele aus der Elektrochemie sind ebenfalls bekannt. Hierzu wird auf die Ausführungen von R. Schumacher in Angew. Chemie (ibid.) und auf weitere Verweisungen in dieser Druckschrift auf zusätzliche druckschriftliche Quellen unter den dortigen laufenden Nummern [5 bis 8 und 28] verwiesen.

Der mit der Lösung in Kontakt stehende Kontakt am Quarz wurde auch als elektrische Zuführung für die potentiostatische Meßanordnung genutzt.

Die Massenänderung auf dem Quarz wurde als Frequenzänderung Δf_{ges} registriert. Im vorliegenden Fall wies der Quarz eine aktive Fläche von $0,5 \text{ cm}^2$ auf.

Zuerst wurde wie in Beispiel 1 die Kalibriermatrix ermittelt, wobei jedoch anstelle der elektrochemisch ermittelbaren Ladungsmengen beim Auflösen des Kupfers die aufgelöste Masse über die Frequenzänderung in [Hz] registriert wurde. Es wurde die in Fig. 4 dargestellte Matrix erhalten.

Danach wurden die Konzentrationen des Glanzzusatzes und des Grundeinebners ermittelt. In einem ersten Versuch wurde die Konzentration des Glanzzusatzes experimentell nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode ermittelt, wobei anstelle der Messung der Ladungsmengen eine Messung der Frequenzänderung am Schwingquarz durchgeführt wurde. Die Frequenzverschiebung Δf_{ges} für das unveränderte Produktionsbad betrug 700 Hz. Für den Glanzzusatz CUPRACID® BL wurde ein Gehalt von 1 ml/l Lösung ermittelt. Unter Zuhilfenahme der zuvor erstellten Kalibriermatrix und zusammen mit der Frequenzverschiebung für die unveränderte Produktionsbadprobe wurde danach der Gehalt des Grundeinebners bestimmt. Es waren 5 ml Grundeinebner CUPRACID® BL in einem Liter Lösung enthalten.

Beispiel 5

In einem zweiten Versuch wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, wobei auch in diesem Fall eine Badprobe mit wiederum veränderten Konzentrationen der Zusatzstoffe eingesetzt wurde (Grundbad wie in Beispiel 2). Die Konzentrationen der Zusatzstoffe wurden durch experimentelle Ermittlung des Gehalts des Grundeinebners und anschließende Ableitung des Gehaltes des Glanzzusatzes festgestellt. Die Frequenzverschiebung Δf_{ges} für das unveränderte Produktionsbad betrug 1000 Hz. Der experimentell ermittelte Konzentrationswert für den Grundeinebner CUPRACID® BL betrug 15 ml/l Lösung. Aus diesem Wert und der gemessenen Frequenzverschiebung für die unveränderte Produktionsbadprobe wurde der Wert für den Gehalt des Glanzzusatzes CUPRACID® BL zu 2 ml/l Lösung abgeleitet.

Beispiel 6

Es wurden die Konzentrationen der glanzbildenden und der einebnenden Zusatzstoffe in einem galvanischen Kupferbad ermittelt, das folgende Zusammensetzung aufwies:

Cu^{2+} (als $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	19 g/l
H_2SO_4 , konz	196 g/l
Cl^- (als NaCl)	50 mg/l
in Wasser	

Zuerst wurde eine Kalibriermatrix für die organischen Bestandteile des Bades nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren erstellt. Als organische Bestandteile enthielt das Bad das Dinatriumsalz von Di-(α -sulfopropyl)-disulfid als glanzbildenden Zusatzstoff und einen Polyglykolether als einebnenden Zusatzstoff.

Nach Ermittlung der Kalibriermatrix wurde ein im Produktionsbetrieb befindliches Bad mit dem glanzbildenden und dem einebnenden Zusatzstoff untersucht.

In einer ersten Zyklovoltammetrie-Analyse wurde wie in Beispiel 1 angegeben die Konzentration des glanzbildenden Zusatzstoffes im Bad bestimmt und anschließend aus der ermittelten Konzentration mit Hilfe der Kalibrationsmatrix die Konzentration des einebnenden Zusatzstoffes ermittelt. Zur Titration wurde eine Lösung verwendet, die den glanzbildenden Zusatzstoff in einer Konzentration von 5 mg/l enthielt.

Aus der erhaltenen Titrationsgeraden ergab sich nach Extrapolation auf die Abszisse der Betrag des aktuellen Gehaltes des glanzbildenden Zusatzstoffes ($x_{\text{GZ}} = 1 \text{ mg/l}$).

Die Konzentration des einebnenden Zusatzstoffes konnte anschließend in vorstehend beschriebener Weise durch Vergleich der Konzentration des glanzbildenden Zusatzstoffes im Produktionsbad mit der Kalibriermatrix ermittelt werden. Es wurde eine Konzentration des einebnenden Zusatzstoffes von 300 mg/l abgeleitet.

Beispiel 7

In einem weiteren Beispiel wurden die Konzentrationen des glanzbildenden und des einebnenden Zusatzstoffes des in Beispiel 6 angegebenen Produktionsbades nach der in Beispiel 2 angegebenen Methode ermittelt. Es wurde ein Gehalt des einebnenden Zusatzstoffes von 3000 mg/l bestimmt. Der Konzentrationswert für den einebnenden Zusatzstoff ergab unter Zuhilfenahme der zuvor aufgestellten Kalibriermatrix einen abgeleiteten Wert für die Konzentration des glanzbildenden Zusatzstoffes von 10 mg/l.

1. Verfahren zum separaten analytischen Ermitteln der Konzentrationen von glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffen in galvanischen Metallabscheidebädern, bei dem in einer elektrochemischen Anordnung mit Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode in einer Meßzelle das Potential der Arbeitselektrode gegen die Referenzelektrode zwischen Grenzpotentialwerten zyklisch variiert wird, und bei der hierzu

- a. Metallabscheidebad in die Meßzelle überführt wird,
- b. die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe in einem Titrationsverfahren bestimmt wird, indem in jedem Titrationsschritt die Menge des Metalls ermittelt wird, das auf der Arbeitselektrode abgeschieden oder nach der Abscheidung wieder aufgelöst wird, und bei der
- c. anschließend die Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe bestimmt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe aus der zuvor ermittelten Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe und der Abhängigkeit der Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls von Zusammensetzungen eines Metallabscheidebades mit bekannten Konzentrationen der glanzbildenden und der einebnenden Zusatzstoffe abgeleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe in dem Metallabscheidebad ermittelt wird, indem ein Metallabscheidebad ohne Zusatzstoffe in zwei Titrationsgängen:

- einmal mit dem zu analysierenden Metallabscheidebad und
- einmal mit einer die einebnenden Zusatzstoffe in bekannter Konzentration enthaltenden Standardlösung

titriert wird und die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe mit der Gleichung

$$x_{EZ} = c_{EZ} \frac{a_U}{a_S}$$

errechnet wird, wobei

x_{EZ} = Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe in dem zu analysierenden Metallabscheidebad,

c_{EZ} = bekannte Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe in der Standardlösung,

a_U = Steigung der Analyse-Titrationskurve (Menge des abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls als Funktion des bei der Titration zugegebenen Volumens des zu analysierenden Metallabscheidebades) und

a_S = Steigung der Standard-Titrationskurve (Menge des abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls als Funktion des bei der Titration zugegebenen Volumens der Standardlösung).

3. Verfahren zum separaten analytischen Ermitteln der Konzentrationen von glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffen in galvanischen Metallabscheidebädern, bei dem in einer elektrochemischen Anordnung mit Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode in einer Meßzelle das Potential der Arbeitselektrode gegen die Referenzelektrode zwischen Grenzpotentialwerten zyklisch variiert wird, und bei der hierzu

- a. Metallabscheidebad in die Meßzelle überführt

wird,

b. die Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe in einem Titrationsverfahren bestimmt wird, indem in jedem Titrationsschritt die Menge des Metalls ermittelt wird, das auf der Arbeitselektrode abgeschieden oder nach der Abscheidung wieder aufgelöst wird, und bei der

c. anschließend die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe bestimmt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der einebnenden Zusatzstoffe aus der zuvor ermittelten Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe und der Abhängigkeit der Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls von Zusammensetzungen eines Metallabscheidebades mit bekannten Konzentrationen der glanzbildenden und der einebnenden Zusatzstoffe abgeleitet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der glanzbildenden Zusatzstoffe in dem Metallabscheidebad ermittelt wird, indem das zu analysierende Metallabscheidebad mit einer die glanzbildenden Zusatzstoffe in bekannter Konzentration enthaltenden Standardlösung titriert wird und die Konzentration aus dem Abszissenabschnitt der erhaltenen Titrationskurve (Menge des abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls als Funktion des bei der Titration zugegebenen Volumens der Standardlösung) abgeleitet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Titration des zu analysierenden Metallabscheidebades mit der Standardlösung eine festgelegte Menge von einebnenden Zusatzstoffen in das zu analysierende Bad gegeben wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Abhängigkeit der Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls von Zusammensetzungen eines Metallabscheidebades mit bekannten Konzentrationen der glanzbildenden und der einebnenden Zusatzstoffe in folgender Weise bestimmt wird:

a. Herstellen von Metallabscheidebädern mit bekannten Konzentrationen der glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffe,

b. Ermitteln der Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung wieder aufgelösten Metalls mit jedem der hergestellten Metallabscheidebäder,

c. Zuordnen der gemessenen Mengenwerte für das auf der Arbeitselektrode abgeschiedene oder das nach der Abscheidung wieder aufgelöste Metall zu vorgegebenen Konzentrationswertepaaren der glanzbildenden und einebnenden Zusatzstoffe.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ermittlung der Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen oder des nach der Abscheidung aufgelösten Metalls die Ladungsmenge beim Abscheiden und/oder nachfolgenden Auflösen des Metalls bestimmt wird, indem der fließende Strom beim Abscheiden während des Durchlaufes durch den Abscheidebereich und/oder der fließende Strom beim Auflösen durch einen beim Auflösen auftretenden Strompeak integriert wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitselektrode als Mikroelektrode ausgebildet ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,

net, daß als Mikroelektrode der Querschnitt eines in ein isolierendes Material eingebetteten Edelmetalldrahtes mit einem Durchmesser von höchstens 50 µm eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ermittlung der Menge des auf der Arbeitselektrode abgeschiedenen Metalls ein mit einer geeigneten Schwingungserregerschaltung gekoppelter Schwingquarz mit einer Elektrodenfläche als Arbeitselektrode verwendet wird, die Frequenzänderung beim Abscheiden und/oder beim Auflösen des Metalls gemessen und die Menge des abgeschiedenen und/oder aufgelösten Metalls aus der Frequenzänderung mittels einer experimentell ermittelten Eichgerade oder über die Sauerbrey-Gleichung und die Faraday-Gleichung bestimmt wird.

11. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche zum Ermitteln der Konzentrationen der Zusatzstoffe in galvanischen Kupferabscheidebädern.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

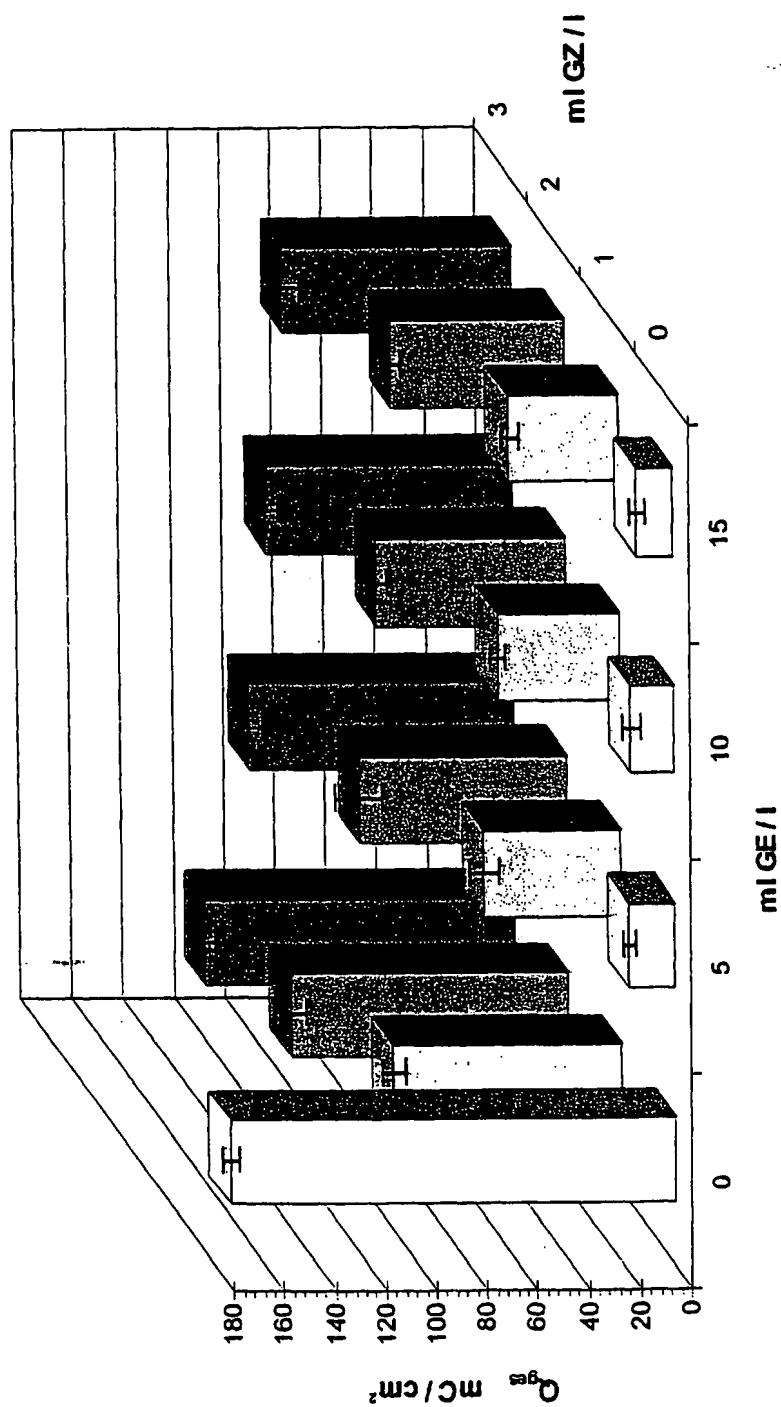


Fig. 1

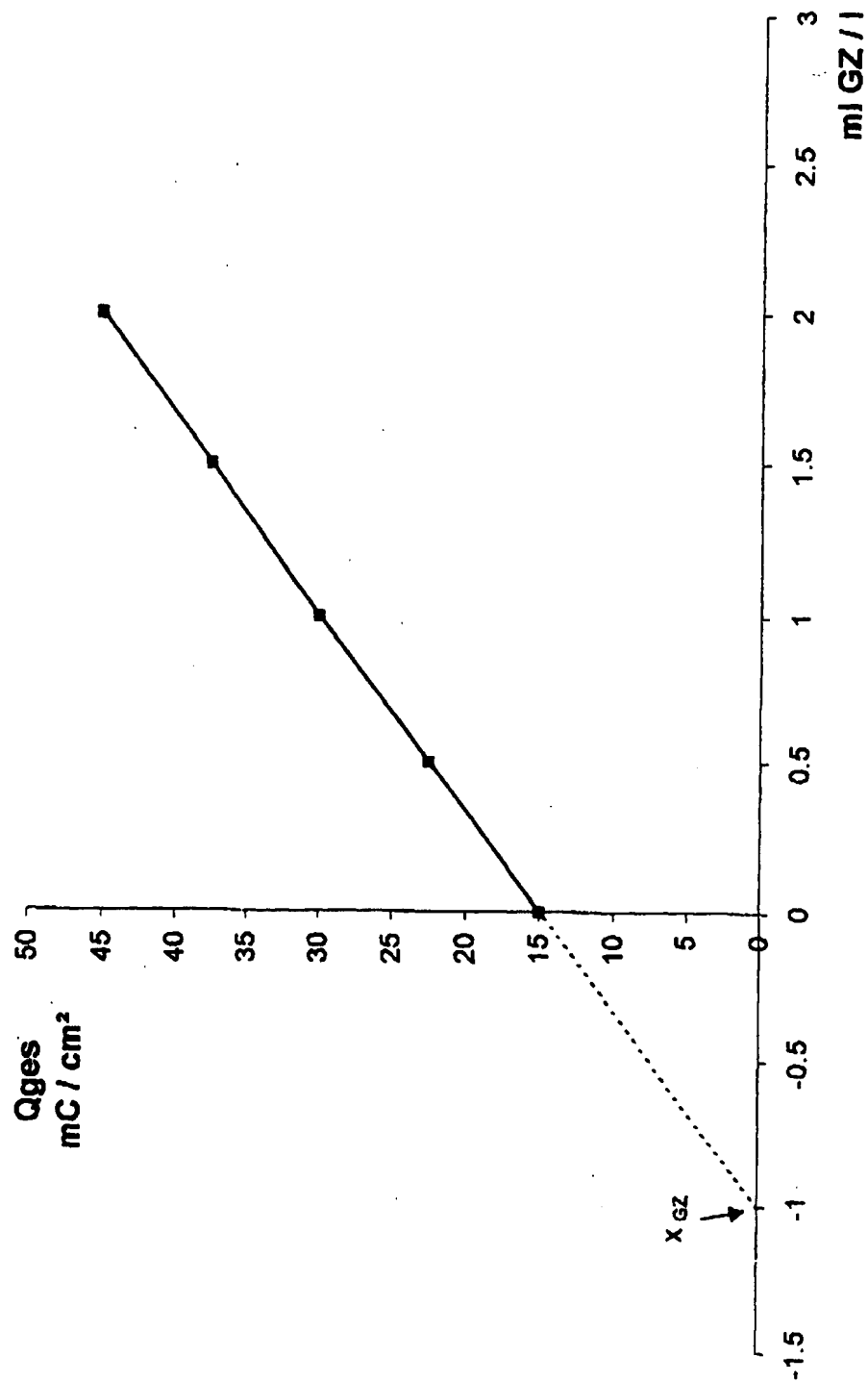


Fig. 2

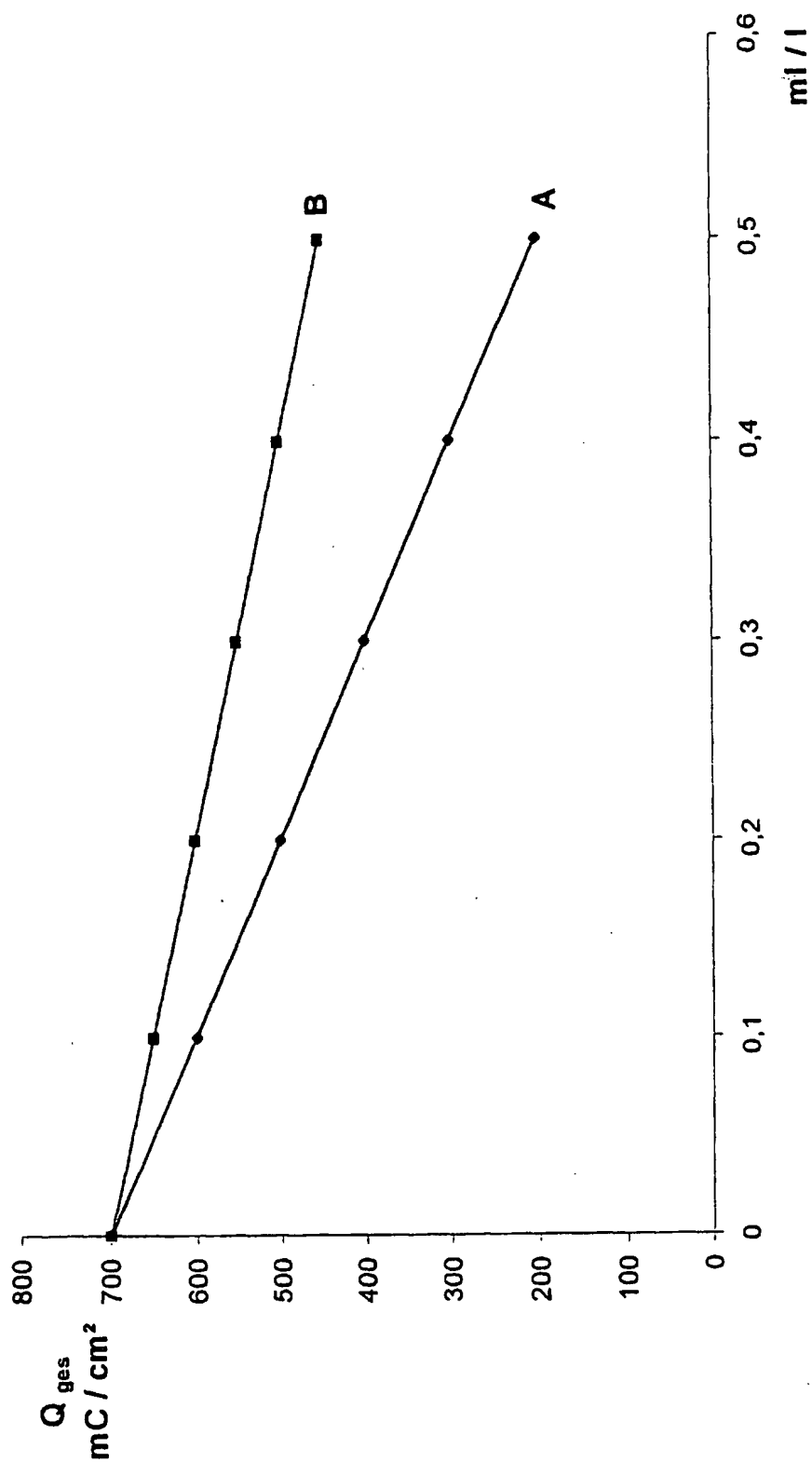


Fig. 3

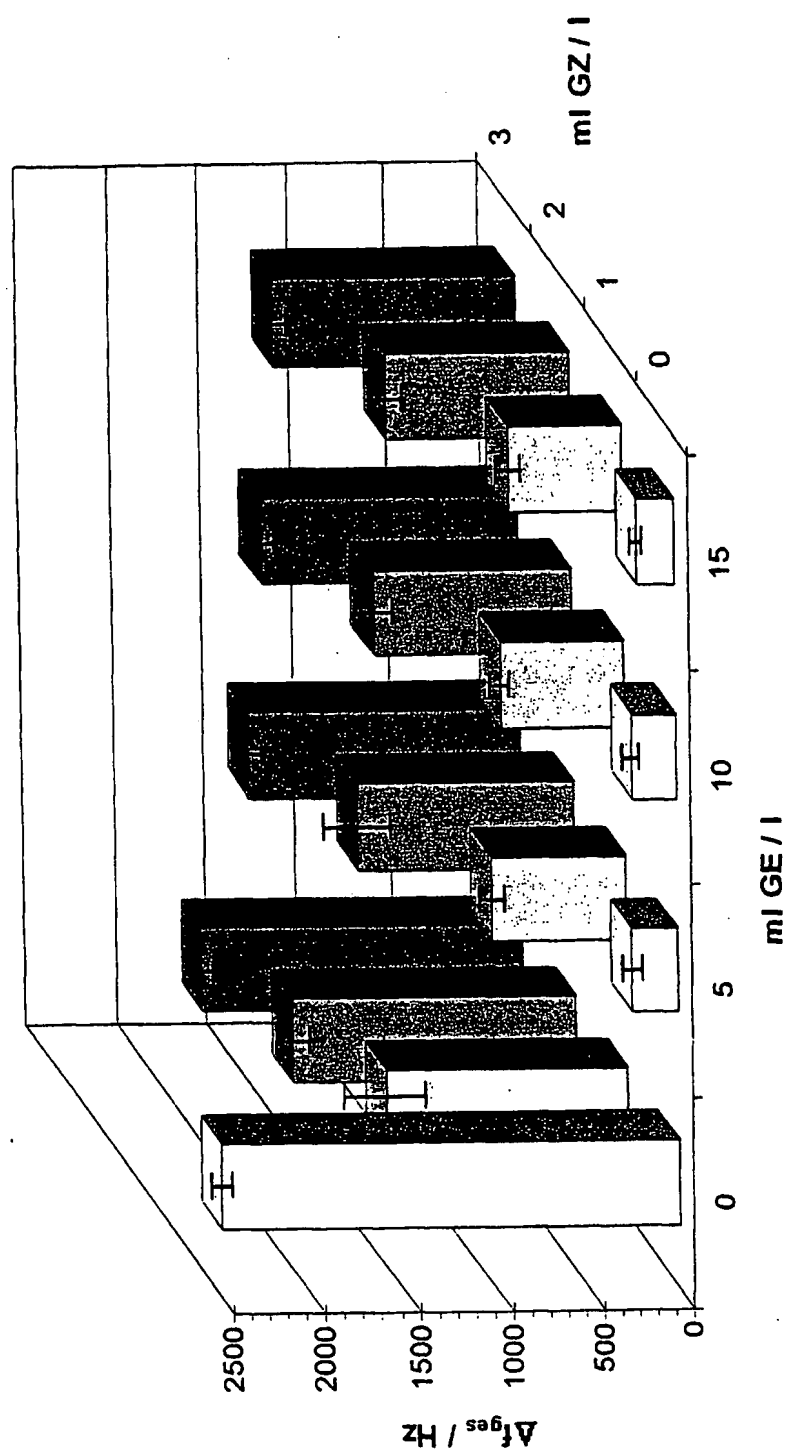


Fig. 4